

습식 TCE 분해반응에서 $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매의 반응활성 및 표면화학적 구조

김 문 현 · 추 광 호*
대구대학교 환경공학과/환경기술연구소
*경북대학교 환경공학과
(2004년 9월 21일 접수; 2005년 1월 8일 채택)

On-stream Activity and Surface Chemical Structure of $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ Catalysts for Continuous Wet TCE Oxidation

Moon Hyeon Kim and Kwang-Ho Choo*

Department of Environmental Engineering, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea

Environmental Technology Institute(ETI), Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea

*Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Manuscript received 21 September, 2004; accepted 8 January, 2005)

Catalytic wet oxidation of trichloroethylene (TCE) in water has been conducted using TiO_2 -supported cobalt oxides at 36°C with a weight hourly space velocity of $7,500 \text{ h}^{-1}$. 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$, prepared by using an incipient wetness technique, might be the most promising catalyst for the wet oxidation although it exhibited a transient behavior in time on-stream activity. Not only could the bare support be inactive for the wet decomposition reaction, but no TCE removal also occurred by the process of adsorption on TiO_2 surface. The catalytic activity was independent of all particle sizes used, thereby representing no mass transfer limitation in intraparticle diffusion. XPS spectra of both fresh and used Co surfaces gave different surface spectral features for each CoO_x . Co $2p_{3/2}$ binding energy for Co species in the fresh catalyst appeared at 781.3 eV, which is very similar to the chemical states of CoTiO_x such as Co_2TiO_4 and CoTiO_3 . The used catalyst exhibited a 780.3-eV main peak with a satellite structure at 795.8 eV. Based on XPS spectra of reference Co compound, the TCE-exposed Co surfaces could be assigned to be in the form of mainly Co_3O_4 . XRD patterns for 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ catalyst indicated that the phase structure of Co species in the catalyst even before reaction is quite comparable to the diffraction lines of external Co_3O_4 standard. A model structure of CoO_x present predominantly on titania surfaces would be Co_3O_4 , encapsulated in thin-film CoTiO_x species consisting of Co_2TiO_4 and CoTiO_3 , which may be active for the decomposition of TCE in a flow of water.

Key Words : Heterogeneous Wet Catalysis, Cobalt Oxides, Trichloroethylene, Chlorinated Hydrocarbons, Surface Chemical States

1. 서 론

화학적 처리, 물리적 처리, 생물학적 처리와 같은 전통적인 기법들이 폐수처리에 널리 사용되어오

고, 폐수 배출원 및 성상에 따라 각 처리기술의 적용성은 제한되어질 수 있다. 습식공기산화(Wet Air Oxidation, WAO) 기술은 폐수 중에 존재하는 유기오염물질들의 특성이 매우 높아서 생물학적인 처리기법을 직접 적용하기에는 곤란하거나 유기오염물질들의 농도가 너무 낮은 경우에 매우 효과적인 것으로 알려져 있다¹⁾. WAO 기술을 이용하여 수중에 수십 ppm 수준으로 존재하는 유기오염물질을 제

Corresponding Author : Moon Hyeon Kim, Department of Environmental Engineering, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea
Phone: +82-53-850-6693
E-mail: moonkim@daegu.ac.kr

거하기 위해서는 180~320°C의 고온 및 20~150 atm의 고압 조건이 요구되므로 경제성이 상대적으로 낮다는 단점이 있다. 이에 비하여 (불)균일촉매를 이용하는 촉매습식산화(Catalytic Wet Oxidation, CWO) 기술은 상대적으로 저온저압에서 원하는 수준까지 유기오염물질을 제거할 수 있으며 습식공기산화 기술에서 부딪히는 반응 시스템의 설계 및 운전상의 어려움을 극복할 수 있는 장점이 있다¹⁾.

균일상의 전이금속을 촉매로 사용하는 균일촉매 습식산화법(Homogeneous CWO, Homo-CWO)은 상대적으로 반응온도와 압력을 많이 낮출 수 있었으나, 여전히 높은 온도(130~200°C)와 압력(5~20 atm)이 요구되어지고 있다²⁾. 또한 처리수 내에서 촉매로 사용된 성분들이 금속염 용액 상태로 공존하므로 금속염에 의한 수계오염 방지 및 촉매로서 재이용 등을 위하여 반드시 수처리 후단공정으로 분리공정이 요구되어지고 분리된 촉매 성분을 반응기로 재순환해야 하는 등의 여러 가지 문제점과 공정상의 복잡성이 상존한다. 이러한 Homo-CWO의 대안기술로 평가받고 있는 불균일촉매습식산화법(Heterogeneous CWO, Hetero-CWO)에서는 금속이나 금속 산화물 촉매를 불용성의 담지체에 담지하여 원하는 수준 오염물을 제거할 수 있다. 특히 Hetero-CWO 기술은 유기오염물의 농도가 매우 낮아서 분리·회수하기에는 경제성이 없는 경우, 생물학적으로 처리하기에는 미생물에 독성이 강한 경우, 순수 광촉매 반응만으로는 어떤 특정 유기오염물을 분해하기 어려운 경우에 적합하다.

Hetero-CWO 연구의 대표적인 예로는 페놀, p-클로로페놀, 카르복실산과 같은 유기오염물을 함유하는 폐수처리를 들 수 있다³⁻⁵⁾. Hetero-CWO 기술의 핵심은 표면화학적 촉매로서의 역할과 기계적인 물리적 특성이 모두 요구되어진다. Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, 활성탄 등에 담지된 상태의 Cu, Mn, V, Pt 등이 촉매로서 주로 연구되었으며, Zn, Co 등이 조촉매로 주로 이용되었다⁶⁾. 지금까지 대부분의 Hetero-CWO 연구들은 Homo-CWO기술에 비하여 상대적으로 낮은 압력과 반응온도에서 유기오염물을 효과적으로 제거할 수 있었으나, 여전히 높은 압력(3~20 atm)과 반응온도(100~150°C)가 요구되어지고 있다. 이와 같은 반응조건 및 운전방식에서는 단위공정으로부터 배출되는 폐수나 지하수 내에 존재하는 ppm 및 % 수준의 유기오염물질을 제거하기에는 효과적이나, 원하는 제거효율을 얻기 위하여 상대적으로 고압의 회분식 반응 시스템을 사용함으로써 인체 처리 후에 고-액 분리공정과 촉매 재처리 공정이 별도로 요구되므로 비용증가라는 단점이 존재하고 있다.

지금까지 몇몇의 연구자들에 의해 액상으로 존재

하는 유기오염물질이나 질산염을 제거하기 위한 목적으로 비교적 저온(T≤80°C), 저압(P≈1 atm)에서 연속 흐름식 반응 시스템이 연구되었다 할지라도 반응효율이 상대적으로 낮은 측면 때문에 많은 연구가 이루어지지 않았다⁷⁻¹²⁾. 액상 유기오염물질을 제거하기 위하여 연속 반응 시스템을 적용하면 상대적으로 낮은 반응활성이 얻어지지만 회분식 운전방식에서 부딪히는 여러 문제점들을 해결할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 폐수, 지하수, 정수 등에 흔히 존재 또는 잔류하는 여러 염소함유 유기화합물들 중에 대표적으로 trichloroethylene(TCE)를 Hetero-CWO 방법으로 제거할 수 있는 저온저압 연속처리공정에 적합한 촉매를 개발하기 위하여 불균일 촉매의 반응활성과 그 구조적 특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 촉매제조

DT51D TiO₂(Millennium Chemicals)에 담지된 각기 다른 CoO_x 함량을 갖는 불균일 촉매들은 incipient wetness 기법으로 제조하였다. 순수한 anatase 구조로 이루어진 DT51D가 기상 TCE 제거반응에서 담지체로서 매우 우수한 성능을 갖는 것으로 나타났다¹³⁾, 본 연구에서는 펠렛으로 성형된 DT51D(D=1mm, L=2mm)를 30/40, 50/60 및 80/100 mesh 크기로 파쇄한 다음, 금속 전구체 용액을 원하는 입자크기로 파쇄된 DT51D의 세공부피(0.30 cm³/g)에 해당하는 양만큼의 초순수에 녹여 담지하였다¹⁴⁾. 이때 Co(NO₃)₂·6H₂O(Aldrich, 99.999%)가 전이금속 전구체로 사용되었으며 제조된 CoO_x/TiO₂ 촉매를 110°C에서 약 12 시간 동안 건조시켜 진공 데시케이터에 보관하였다. 액상 TCE 분해반응에 대한 CoO_x/TiO₂의 활성과 비교하기 위하여, NiO_x, CuO_x 및 FeO_x 촉매를 Ni(NO₃)₂·6H₂O, Cu(CH₃COO)₂·H₂O 및 Fe(NO₃)₂·9H₂O(Aldrich, 99.999%)를 각각의 금속 전구체로 이용하여 동일한 기법으로 제조하였다. 본 연구에서 제조된 전이금속 산화물 촉매들의 담지량, BET 표면적 등의 물리화학적인 특성들을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 액상 TCE 분해반응 시스템

Fig. 1에서 보는 것과 같이, 하단에 위치한 1차 탱크에 3차 증류수 60 L를 채우고 펌프(Cole-Parmer, Masterflex L/S EP)를 이용해 상단에 있는 혼합탱크로 펌핑하였다. 약 30 ppm에 해당하는 TCE(Aldrich, 99.5%) 원액을 이 혼합탱크에 부착된 TCE 주입구로 주입한 후에 대용량 자석교반기(BelArt, Model 37028)로 200 rpm에서 1 시간 동안 충분히 혼합하였다. 이

Table 1. Physicochemical properties of TiO₂-supported catalysts

Catalyst	Preparation technique ^a	Metal content (%)	S _{BET} (m ² /g)
Shaped TiO ₂ ^b			79
CoO _x	IW	1	80
		5	71
		10	65
NiO _x	IW	5	
CuO _x	IW	5	
FeO _x	IW	5	73

Note. Use of a 30/40-mesh TiO₂ for its supported catalysts.

^aIW, incipient wetness.

^bProvided by Millennium Chemicals (DT51D).

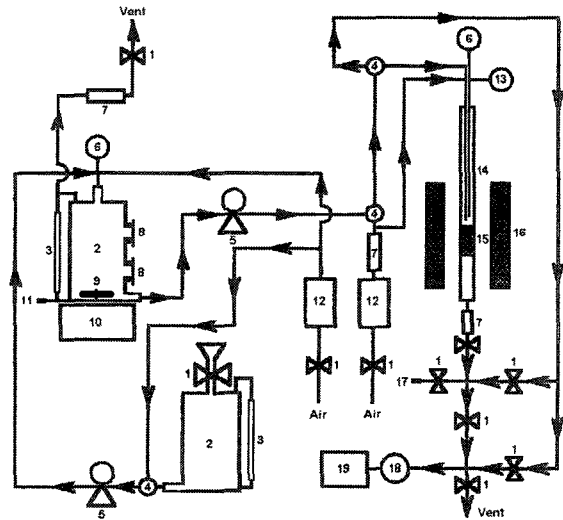


Fig. 1. Schematic of a continuous flow reaction system for catalytic wet decomposition of aqueous TCE in water. 1, on/off valve; 2, TCE storage tank; 3, liquid-level gauge; 4, 3-way valve; 5, high precision liquid pump; 6, precision pressure gauge; 7, check valve; 8, transparent glass window; 9, large volume magnetic bar; 10, large volume magnetic stirrer; 11, TCE injection port; 12, mass flow meter or controller; 13, thermocouple; 14, I-shaped reactor; 15, catalyst and inert mesh screen; 16, electric furnace; 17, off-line sampling port; 18, on-line sampling system; 19, gas chromatograph.

때 1차 탱크 및 TCE 혼합 탱크에 부착된 수두 게이지를 통하여 펌핑하는 동안에 각각의 탱크 내에서 3차 증류수와 TCE 용액의 변화량을 알 수 있도록 하였다. 혼합탱크에는 정밀 압력 게이지(Ashcroft, 0-15 psi)를 부착하여 일정하게 가압되는 상태에서 정

밀 액체 가변유량 제어 펌프(Cole-Parmer, Masterflex L/S VSDP, 18-1,100 cm³/min)를 이용하여 TCE 용액을 연속적으로 반응기에 공급하였다. 반응 중에 TCE 용액 탱크의 가압정도를 일정하게 유지하기 위하여 질량유량조절기(mass flow controller, MFC, Brooks, Model 5860E)를 통해 흐르는 공기(Praxair, 99.99%)를 이용해 재가압할 수 있도록 설계되었다. 혼합탱크 내의 공기압이 약 1.3 psi 이상일 경우에 용액 중에 존재하는 TCE는 혼합조 내의 dead space로 거의 휘발하지 않고 일정한 액상농도를 유지할 수 있었다¹⁴⁾. TCE 용액과 접촉하는 라인들은 TCE와 반응하지 않는 Viton 및 Teflon 재질로 된 연결부와 관을 사용하였다.

정밀액체펌프를 통해 50 cm³/min의 일정한 유속으로 공급되는 TCE 용액의 반응 전·후의 농도변화를 분석할 수 있도록 반응기를 통과하지 않는 up stream 라인이 시료 분취구와 샘플링 시스템에 직접 연결되도록 하였으며, 필요시 반응 중에 촉매층으로 공기를 추가적으로 공급하기 위하여, 질량유량 조절기(mass flow controller, MFC, Brooks, Model 5850E)로 일정 유량의 공기를 촉매층 상부에 직접 공급할 수 있도록 TCE 용액이 흐르는 1/4" 라인 내부에 1/16" 공기 공급 라인을 별도로 설치하였다. I-자형 유리 반응기에 충전된 촉매층 상부의 액체온도를 직접 제어하기 위하여, 반응기 내부로 thermocouple을 삽입하였다. 반응기를 통과하는 TCE 용액의 유량을 기준으로 하는 LHSV와 충전된 촉매의 무게를 기준으로 하는 WHSV를 조절할 수 있도록 반응기 내부에는 자유로이 위치조정이 가능한 150 mesh 스크린을 위치시켰다. 반응기 내에서 TCE 용액의 온도를 ±1°C의 범위로 조절하기 위하여 정밀 PID 온도 제어기로 반응온도를 제어하였다¹⁴⁾.

2.3. 반응활성 측정 및 반응물 분석

CoO_x/TiO₂ 촉매들의 무게를 기준으로 WHSV = 7,500 h⁻¹에 해당하는 TCE 용액을 촉매층에 연속적으로 공급하면서 반응시간에 따른 촉매들의 습식 산화활성을 측정하였다. 온라인으로 반응 전·후의 액상 TCE 전환율을 측정하기 위하여, 시료 분취구 하단에 heating element가 부착된 별도의 라인을 통하여 3~7 cm³/min 이하의 용액이 완전히 기화되어 샘플링 시스템으로 주입되어지고, 이는 AT-1 capillary column(Alltech)을 이용하여 FID가 부착된 가스 크로마토그래피(Agilent, Model 6890N)에서 on-line으로 분석될 수 있도록 하였다. 이때 on-line 분석과정들은 LAN 방식으로 제어되는 on-line data acquisition system(Agilent, ChemStation)로 이루어졌다. 반응 전·후에 시료 분취구에서 시료를 샘플

링할 경우에는 off-line으로 분석이 이루어졌으며, 이렇게 분취된 액상시료의 염소 이온 농도, pH, DO 농도의 변화는 각각 ion chromatography(Dionex, Model DX-120), pH meter(Metrohm, Model 690), DO meter (Orion, Model 830A)를 사용하여 측정하였다. 제조된 각각의 촉매를 반응기에 충전한 다음, MFC에 의해 조절되는 유량 100 cm³/min의 공기를 이용하여 5°C/min의 승온속도로 570°C에서 1시간 동안 전처리한 후에, 원하는 반응온도에서 액상 TCE 제거반응을 수행하였다. 비교촉매로 제조된 NiO_x, CuO_x 및 FeO_x의 TCE 분해활성도 유사한 방법으로 조사하였다.

2.4. CoO_x/TiO₂ 촉매의 characterization

액상 TCE 분해반응에 대한 5% CoO_x/TiO₂ 촉매의 반응활성에 있어서 시간에 따른 전이영역 현상을 이해하기 위하여 XRD 및 XPS로 CoO_x의 결정구조와 표면화학적 chemical state를 분석하였다. XRD 측정을 위하여 본 연구에서는 Powder X-ray diffractometer(Rigaku, Model D/MAX2500 PC)에서 X-ray radiation source로는 Cu Kα(λ = 1.54056 Å)를 사용하였으며, 이때 X-ray tube에 가해진 전압과 전류는 각각 40 kV와 20 mA이다. 원하는 시료들에 대한 XRD 패턴들은 2°/min의 scanning rate와 0.02°의 sampling step size로 20~80°의 2θ 영역에서 측정되었다. Fresh CoO_x 촉매의 XRD 패턴들은 570°C에서 1 시간 동안 100 cm³/min의 공기(Praxair, 99.99%)로 소성한 후에 측정되었으며, 반응 후의 5% CoO_x/TiO₂ 촉매에 대한 XRD 측정의 경우에는 4.5 시간 이상 동안 액상 TCE 분해반응이 끝난 후에 자연적으로 충분히 건조된 시료를 사용하였다. 반응 전·후의 CoO_x/TiO₂ 촉매에 대한 XRD 패턴들과 비교하기 위하여 표준 Co 화합물로 Co(OH)₂, CoO 및 Co₃O₄(Aldrich, 99.99%)를 같은 과정으로 소성하여 XRD 측정을 수행하였다.

반응 전·후의 CoO_x/TiO₂ 촉매와 상기 표준 Co 화합물에 대한 XPS 스펙트라는 VG Scientific의 ESCALAB 220iXL을 사용하여 얻어졌다. 이때 X-ray radiation source로는 Mg Kα를 사용하였으며, pass energy와 energy width는 각각 50 eV와 100 meV였다. 측정 시스템 내부에 존재하는 카본 피크에 해당하는 284.8 eV에서의 C 1s 피크를 internal standard로 사용하여 시료들의 charging effect를 보정하였다. XRD 측정의 경우와 유사하게 반응 후의 CoO_x 촉매를 제외한 모든 시료들은 570°C에서 1 시간 동안 소성한 다음 self-supporting으로 XPS 시편을 만들었으며, XPS 스펙트라를 얻는 동안에 시스템의 진공상태는 10⁻¹⁰ Torr였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TiO₂ 표면의 반응활성과 흡착성능

담지체로 사용된 TiO₂ 표면에 반응물이 단순 흡착에 의해 액상으로부터 제거될 수 있는지를 알아보기 위하여 서로 다른 mesh 크기를 갖는 담지체만이 반응기 내에 충전된 경우에, 36°C의 반응온도에서 시스템 운전시간에 따른 TCE 농도 변화를 측정하였다. Fig. 2에서 보듯이, 80/100 mesh로 성형된 DT51D의 경우에 upstream TCE 용액의 초기농도(29 ppm)는 20분 후에 약 1 ppm 정도 감소한 28 ppm 정도를 보여주고 있다. 이러한 TCE 농도는 4 시간 동안 연속적으로 운전한다 할지라도 일정하게 유지되었다. 매우 유사한 현상이 30/40 mesh DT51D TiO₂를 사용할 경우에도 관찰되었다. 따라서, 금속 산화물이 담지되지 않은 담지체의 표면에 TCE의 흡착에 의한 제거는 거의 일어나지 않았으며, 이는 액상 TCE의 광촉매 분해반응에서 관찰된 선행연구와도 잘 일치한다¹⁵⁾. 이러한 사실은 본 연구에서 담지체로 사용된 TiO₂ 그 자체가 촉매로서 갖는 반응활성은 무시할 만한 수준이라는 것을 말해주고 있다. 또한 이러한 결과는 본 연구에서 대상으로 하는 액상 TCE 분해반응에 대한 촉매활성은 TiO₂의 표면에 담지된 금속 산화물로부터 연유됨을 암시하고 있다.

3.2. 금속산화물 촉매상에서 습식 TCE 제거반응

36°C의 반응온도에서 20/30 및 60/80 mesh 크기를 갖는 DT51D에 5% CoO_x가 담지된 촉매의 TCE 제거효율이 거의 유사한 것을 선행연구로부터 관찰

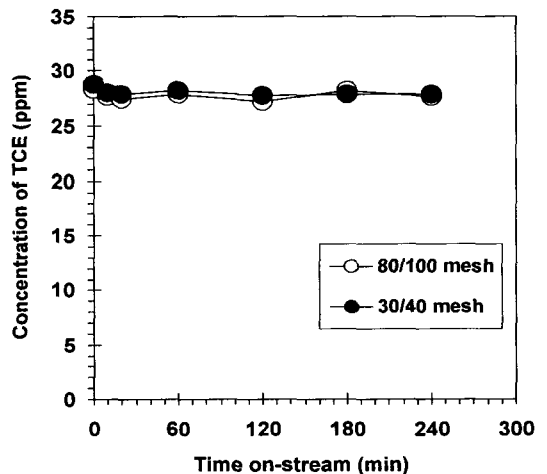


Fig. 2. The extent of the adsorption of TCE at 36°C on the bare TiO₂ support in the continuous liquid flow reactor. The respective DO concentration and pH of the aqueous solution was 9.8 mg/L and 6.85.

할 수 있었다¹⁴⁾. 이는 본 연구의 반응조건에서도 반응물에 대한 내부확산저항이 촉매활성에 거의 영향을 미치지 않음을 의미한다¹⁶⁾. 따라서, 본 연구에서는 반응기 내의 압력손실을 최소화하기 위하여 30/40 mesh의 입자크기로 이루어진 CoO_x 촉매들을 사용하였으며, 동일한 입자크기의 TiO_2 에 담지된 NiO_x , FeO_x 및 CuO_x 촉매들의 반응활성을 비교하였다.

30/40 mesh의 입자크기를 갖는 5% $\text{CoO}_x/\text{DT51D}$ 촉매상에서 반응 시간에 따라 TCE 제거율을 살펴본 결과 (Fig. 3), 반응시작 20분 후에는 약 8%의 촉매활성이 관찰되고, 반응 시간이 지남에 따라 2 시간까지는 TCE 제거율이 계속 증가한 후에 거의 일정하게 33% 정도의 반응활성을 유지하였다. 5% CoO_x 촉매의 경우에 고정된 반응온도에서 나타나는 반응시간에 따른 활성거동 현상은 20/30 및 60/80 mesh CoO_x 촉매의 경우와 동일하였다. 이와 같이 연속 흐름식 반응기 내에서 촉매활성이 반응물에 노출된 시간에 의존적이고 전이영역이 존재한다는 것은 반응초기와 약 2 시간 이후에 있어서 5% CoO_x 촉매의 표면구조가 서로 상이하다는 것을 시사해 주고 있다. 또한 단일 산화물 촉매상에서 액상 TCE 제거반응 동안에 각 촉매의 시간에 따른 반응활성과 그 활성거동으로부터 시사되는 측면은 촉매표면의 redox cycle 특성과 산화상태가 본 연구에서 대상으로 하고 있는 모델반응에 있어서 매우 중요한 것으로 생각된다¹⁷⁾. 5% CoO_x 촉매의 상구조 및 표면특성을 규명하기 위한 XRD, XPS 등의 연구결과 는 뒤에서 다루어질 것이다.

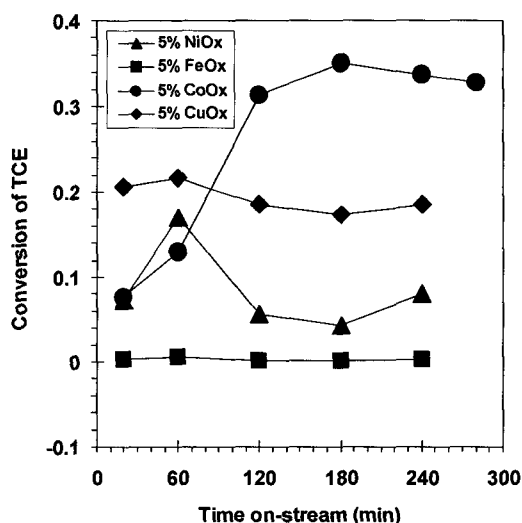


Fig. 3. Time on-stream activity of TiO_2 -supported transition metal oxides for catalytic wet oxidation of TCE at 36°C in flowing water.

비교촉매들로 NiO_x , FeO_x 및 CuO_x 이 사용되었을 때, Fig. 3에 주어져 있듯이 NiO_x 의 경우에는 반응 초기인 20분 후에 약 7%의 촉매활성이 관찰되고 1 시간 후에는 약 15%의 TCE 전화율이 얻어졌지만, 그 이후에는 반응활성이 감소하여 2 시간 이후부터는 6% 내외의 제거효율을 나타냈다. FeO_x 상태로 TiO_2 에 담지된 촉매의 경우에는 반응시간에 관계없이 TCE 제거반응은 일어나지 않았다. 반면에, 선행 연구로부터 MFI 제올라이트에 이온교환된 Fe-MFI 촉매상에서는 반응초기 약 20% 정도의 분해활성을 얻을 수 있었다¹⁴⁾. 따라서, $\text{FeO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매상에서 관찰된 결과는 액상 TCE 제거반응 동안에 활성점의 산화상태와 redox cycle의 유지가 중요함을 다시 암시하고 있다. 5% CuO_x 촉매상에서 시간에 따른 반응활성을 살펴본 결과, 반응시간의 경과에 관계없이 약 20% 내외의 제거율이 얻어졌다. TiO_2 표면에 담지된 CuO_x 는 반응 전에 570°C에서 공기로서 1 시간 동안 소성하였으므로 Cu_2O 보다는 CuO 상태로 존재할 것으로 생각되고, CuO 는 고온에서 H_2 로 환원시킨다 할지라도 매우 느리게 환원될 정도로 안정적인 것으로 잘 알려져 있다¹⁸⁾.

3.3. 습식 TCE 분해반응에 대한 CoO_x 담지량의 영향

습식 TCE 분해활성에 미치는 CoO_x 담지량의 영향을 알아보기 위하여 CoO_x 의 담지량을 달리하여 36°C의 반응온도에서 TCE 전화율을 살펴보았다. Fig. 4에서 보듯이, 1% CoO_x 촉매상에서 반응초기에 약 10%의 전화율이 관찰되고, 반응시간이 경과

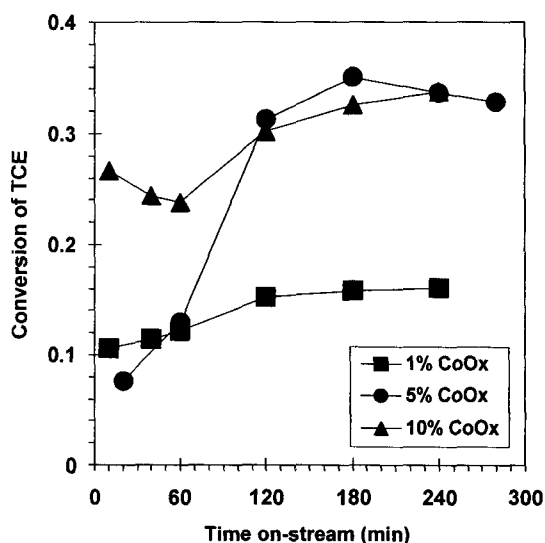


Fig. 4. Catalytic performance of TiO_2 -supported CoO_x with respect to its contents for catalytic wet decomposition of TCE at 36°C in flowing water.

하면서 서서히 활성이 증가하여 2시간 이후에는 15% 정도의 반응활성이 유지되었다. 반응시간에 따른 활성거동은 5% CoO_x 촉매상에서 관찰되는 현상과 매우 유사하지만 전반적으로 낮은 반응활성이 일어났다. 10% CoO_x의 경우에도 다른 담지량을 갖는 촉매와 마찬가지로 매우 유사한 경향으로 반응시간에 의존하는 촉매활성을 보여주었다. TCE 제거 반응에 있어서 10% CoO_x/TiO₂ 촉매는 25% 내외의 초기활성에서 출발하여 2시간 이후에는 약 32% 정도의 TCE 전환율을 나타냈다. 반응시간이 약 2시간 정도 경과된 후에는 5% CoO_x와 10% CoO_x 촉매의 반응활성이 거의 비슷한 수준임을 알 수 있었다.

액상 TCE 제거반응에 있어서 촉매활성이 CoO_x의 담지량에 의존성을 보이고, 정도의 차이는 있으나 담지량에 관계없이 반응초기에 induction period를 갖는 현상은 TiO₂ 표면에 존재하는 CoO_x의 벌크구조 뿐만 아니라 표면구조와도 관계가 있는 것으로 생각되어진다. 따라서, 촉매표면에 형성되는 CoO_x의 chemical state와 구조적인 특성은 CoO_x의 담지량과 밀접한 관련이 있을 것으로 여겨진다. 본 연구에서 사용된 1% CoO_x/TiO₂의 경우에, TiO₂ 표면에 있는 CoO_x는 주로 CoO로 존재할 것으로 생각되며, 10% CoO_x 촉매상에서는 지배적으로 Co₃O₄ 형태의 Co species의 존재를 예상할 수 있을 것이다^{19,20}. 1% CoO_x와 10% CoO_x의 촉매활성을 비교해 볼 때 CoO의 촉매활성은 상대적으로 낮을 것이라는 사실을 암시하고 있다. 모든 CoO_x 담지량에서 반응시간의 함수로 나타나는 전이영역의 존재는 반응 전에 TiO₂ 표면에 존재하는 Co 화합물의 벌크구조나 표면구조 또는 이들 모두가 반응이 진행되면서 변화됨을 말해 주고 있다. 반응시간에 따른 촉매활성의 변화추이를 살펴 볼 때, 반응물에 일정시간 노출된 후에 CoO_x/TiO₂ 촉매의 표면이 TCE 분해반응에 보다 활성적인 상태로 변화된다는 것이다.

3.4. CoO_x/TiO₂ 촉매의 구조적 안정성

반응 중에 Cl⁻ 생성정도는 CoO_x/TiO₂ 촉매의 안정성에 영향을 미치고, 이것은 CoO_x의 지속적인 용

출현상과 밀접한 관계가 있으므로 5% CoO_x/TiO₂를 이용한 액상 TCE 분해반응 동안에 36°C의 반응온도에서 분취된 시료 내의 Cl⁻ 이온농도를 측정하였다. Table 2에서 보듯이, 1 및 3시간 연속 반응이 진행되는 동안에 분취된 시료의 경우에 각각 5와 23 ppm의 Cl⁻ 농도를 얻을 수 있었다. 반응 중에 생성된 Cl⁻ 농도를 기준으로 할 때, 이는 각각 6 및 26%의 TCE 제거효율에 해당한다. 그러나, 동일한 반응온도에서 TCE 농도를 기준으로 한 5% CoO_x/TiO₂ 촉매의 활성은 해당 반응시간에서 각각 13과 32% 정도였다 (Fig. 4). 따라서, 반응 중에 생성된 Cl⁻ 농도와 TCE 농도를 기준으로 한 촉매활성에서 약 8% 정도의 차이가 존재함을 알 수 있고, 이는 반응물인 TCE가 완전히 mineralization되지 않음을 의미하고 있다²¹. 광촉매 반응에 의한 TCE 제거반응에서 소량의 dichloroacetaldehyde, dichloroacetic acid, trichloroacetaldehyde, trichloroacetic acid 등이 반응 부산물로 생성될 수 있는 것으로 보고되었다²². 유기오염물질들을 제거하기 위한 습식촉매반응에서 반응 부산물의 생성 및 그 양은 여러 반응변수들에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다²³.

액상으로 존재하는 ppm 수준의 유기오염물질들을 불균일 촉매반응으로 제거하고자 할 때, 촉매의 산화 및 분해 활성은 여러 요인들에 의해 변화될 수 있는 것으로 알려져 있다²⁴. 그러한 요인들 중에 촉매표면에 존재하는 활성물질들이 반응 중에 용출되어 소실되거나 활성점들의 chemical state가 변이되는 경우이다. 본 연구에서는 우선 TiO₂ 표면에 담지된 CoO_x의 용출 여부를 확인하기 위하여, 5% CoO_x/TiO₂ 촉매상에서 TCE 제거반응 후에 CoO_x의 양을 측정하였다 (Table 2). 36°C의 반응온도에서 4.5시간 이상 동안 TCE 분해반응을 수행한 다음 TiO₂에 담지된 상태로 남아있는 CoO_x의 양은 4.7 wt.% 정도였는데, 이는 반응 중에 담지된 CoO_x의 일부가 손실되어진다는 것을 말해주고 있다. 반면에, 반응 전과 후에 있어서 5% CoO_x/TiO₂ 촉매의 비표면적의 변화는 관찰되지 않았다. Figs. 3 및 4에서 알 수 있

Table 2. Concentration of Cl⁻ produced in the continuous process of catalytic liquid-phase TCE decomposition over 5% CoO_x/TiO₂ and physicochemical properties of the used catalyst

Catalyst	Concentration of Cl ⁻ produced (ppm) ^a		Metal content (%)		S _{BET} (m ² /g)	
	Time on-stream (min)		Fresh	Used ^b	Fresh	Used ^b
	60	180				
TiO ₂	ND	ND			79	
CoO _x	5	23	5.0	4.7	71	75

Note. ND=not detected.

^aContent in an effluent solution after reaction at 36°C for each on-stream time.

^bAfter reaction at 36°C for a 280-min on-stream time.

듯이, 위에서 언급된 정도의 CoO_x 용출이 유의할 만큼의 반응활성 감소현상으로 연결되지는 않는 것으로 나타났다.

3.5. $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매의 구조적 특성

5% CoO_x 촉매는 액상 TCE 제거반응에서 가장 우수한 분해효율을 보여주었고, 담지량이 다른 CoO_x 촉매들과 마찬가지로 반응시간 초기에 낮은 촉매활성으로 출발하여 반응시간이 2 시간 정도 경과한 후에는 거의 일정한 활성을 나타내는 전이영역의 존재를 나타냈다 (Figs. 3 및 4). 이와 같이 촉매가 반응물에 노출된 시간에 따라 그 활성에 있어서 전이현상을 갖는 원인을 규명하기 위하여 우선 반응 전·후 5% CoO_x 촉매에 대한 XRD 결과를 DT51D 및 Co_3O_4 의 XRD 패턴들과 비교하였다. Fig. 5의 XRD 결과에서 보듯이, 반응 전 5% CoO_x 촉매에 대한 XRD 패턴에서 담지체로 사용된 DT51D TiO_2 에 의한 피크들 외에 18.98, 31.19, 36.92, 38.58, 44.79, 59.37, 65.22°의 2θ 값에서 새로운 피크가 관찰되었다. 4.5 시간 이상 동안 반응한 후에 자연적으로 건조된 5% CoO_x 촉매의 경우에도 반응 전 촉매의 XRD 피크와 매우 유사하였다. 상기의 2θ 값들에서 나타나는 XRD 피크들은 Co_3O_4 에서 보여지는 2θ 값 (18.99, 31.26, 36.84, 38.56, 44.80, 59.38, 65.22°) 들과 거의 동일하

였다. 5% CoO_x 촉매에 대한 XRD 패턴에서 36.56, 42.42, 61.54, 73.78, 77.67의 2θ 값으로 특징지어지는 CoO 피크들은 반응 전·후에 관계없이 나타나지 않았다. 따라서, XRD 결과로만 본다면 반응 전·후에 모두 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매의 표면에 존재하는 CoO_x 는 Co_3O_4 로 존재한다는 것을 알 수 있다.

XRD 결과는 $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 의 벌크구조의 특성을 반영하기 때문에, 액상 TCE 제거반응에서 실질적으로 활성점 구실을 하는 표면화학적 구조를 규명하기 위하여 반응 전·후 CoO_x 촉매 및 Co_3O_4 에 대한 XPS 스펙트라를 비교하였다. Fig. 6에서 보듯이, 반응물에 노출되지 않은, 570°C에서 소성된 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매의 경우에 797.1 eV에서 $\text{Co } 2p_{1/2}$ 에 대한 주피크(main peak)와 함께 781.3 eV에서 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 에 대한 주피크가 관찰되어졌다. 반면에, 반응 후에 자연적으로 충분히 건조된 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매의 경우에는 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 및 $\text{Co } 2p_{1/2}$ 의 binding energy들은 각각 780.3과 795.8 eV에서 나타났다. 반응 전·후에 $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매상에서 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 에 의한 주피크에 대한 binding energy의 차이는 1.0 eV이고, $2p_{1/2}$ 의 binding energy의 차이는 1.3 eV이다. 반응 전·후에 있어서 이와 같이 1 eV 이상의 에너지 차이가 발생한다는 것은 결국 반응 전·후에 촉매표면에 존재하는 CoO_x 의 chemical state가 서로 같지 않다

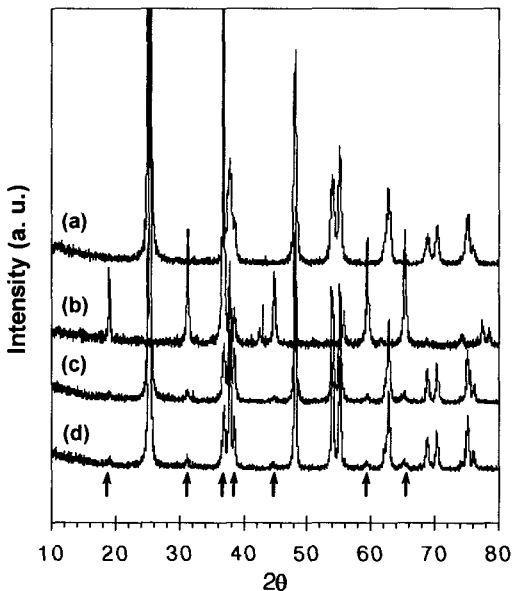


Fig. 5. XRD patterns for (a) TiO_2 , (b) Co_3O_4 , (c) 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ after wet TCE decomposition at 36°C for 5 h, and (d) 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ calcined at 570°C in an air flow for 1 h. The upward arrows represent the diffraction lines by Co_3O_4 .

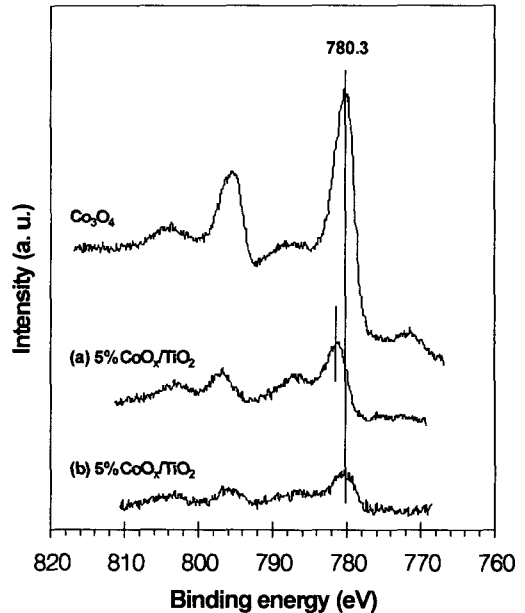


Fig. 6. XPS spectra for Co_3O_4 , and 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ catalyst. (a) fresh sample calcined at 570°C in flowing air for 1 h, and (b) used sample in wet TCE decomposition at 36°C for 5 h.

Table 3. Surface chemical states by acquiring XPS spectra of 5% CoO_x/TiO₂ catalyst^a

Catalyst	Binding energy (eV)				ΔE	Ref.
	Co 2p _{3/2}		Co 2p _{1/2}			
	Main peak	ΔS	Main peak	ΔS		
5% CoO _x /TiO ₂						
before reaction	781.3	5.6	797.1	6.1	15.8	This study
after reaction	780.3	6.8	795.8	7.6	15.5	This study
0.7% CoO _x /TiO ₂	781.2	—	—	—	15.8	19
5.22% CoO _x /TiO ₂	780.3	—	796.0	—	15.7	20
7.6% CoO _x /TiO ₂	780.2	—	—	—	15.2	19
Co ₃ O ₄	780.3	7.3	795.5	8.6	15.2	This study
Co ₂ TiO ₄	781.0	—	—	—	15.8	19
CoTiO ₃	781.2	—	—	—	15.9	19

^a ΔS=energy separation between the main peak and shake-up peak, and ΔE=spin-orbit splitting.

는 것을 증거하고 있다.

반응 전·후 TiO₂ 표면상에서 존재하는 CoO_x의 surface chemical states를 규명하기 위하여 XRD 측정에서 사용된 Co₃O₄에 대한 XPS 측정을 동일한 조건에서 수행하였다. Co 2p XPS 스펙트라에서 나타나는 주피크의 binding energy, 주피크와 shake-up 피크간의 energy separation(ΔS), Co 2p_{3/2}와 Co 2p_{1/2}의 주피크 binding energy간의 차이인 spin-orbit splitting(ΔE) 등이 Table 3에 주어지 있다. Co₃O₄의 Co 2p_{3/2} 주피크 binding energy는 780.3 eV였고, Co 2p_{1/2}에 대한 주피크 binding energy는 795.5 eV였다 (Fig. 6). Fresh CoO_x/TiO₂ 촉매 표면에 생성된 Co species의 binding energy와는 달리 반응 후에 촉매표면에 존재하는 Co species의 chemical state는 Co₃O₄와 유사한 상태임을 알 수 있다. 반응 후에 5% CoO_x/TiO₂ 촉매상에서 얻어진 Co species에 대한 chemical state는 앞서의 XRD 결과에서 확인된 사실과도 잘 일치한다. Brik 등¹⁹⁾은 DT51 TiO₂에 CoO_x의 담지량을 증가시키면서 Co 2p의 binding energy의 변화를 조사하였을 때, 0.7% CoO_x/TiO₂ 촉매처럼 CoO_x의 담지량이 낮은 경우에 Co 2p의 binding energy는 높게 나타나지만, CoO_x의 담지량이 증가하면서 binding energy와 ΔE는 감소함을 보고하였다. 이러한 경향을 보이는 이유는 TiO₂ 표면에 담지되는 CoO_x의 양이 증가하면서 표면에 Co₃O₄가 주로 형성되기 때문이다^{25,26)}. 따라서, 본 연구의 경우에도 유사한 경향을 보이고 있으므로 반응 후 TiO₂ 표면에 존재하는 CoO_x의 Co species는 Co₃O₄라고 할 수 있다.

반응물에 노출되지 않은 fresh 촉매의 벌크구조에 대한 XRD 패턴은 Co₃O₄로 이루어져 있음을 보여주었다. 따라서, 반응 전의 경우에는 5% CoO_x/TiO₂에 대한 XRD 결과 및 이 촉매의 표면구조를

밝혀주는 XPS 결과로부터 서로 일치된 결론을 도출할 수 없었다. 반응 전 5% CoO_x/TiO₂ 촉매에서 관찰된 Co 2p_{3/2}의 binding energy는 Table 3에 주어진 Co₂TiO₄와 CoTiO₃의 binding energy와 거의 동일하였다. Co/TiO₂ 촉매에 대한 NIR-DRS, XRD, XPS, Raman 등의 연구에서 관찰되었듯이, Co₂TiO₄, CoTiO₃와 같은 CoTiO_x는 CoO_x의 담지량이 높은 경우에 소성과정에서 CoO와 TiO₂간의 반응에 의해 생성되는 것으로 알려져 있다²⁵⁾. 기존의 연구결과와 본 연구에서 얻어진 XRD 및 XPS 결과를 바탕으로 할 때, 촉매제조 후에 570°C에서 1 시간 동안 소성된 촉매 표면에 지배적으로 존재하는 Co₃O₄의 외부 표면이 Co₂TiO₄, CoTiO₃와 같은 CoTiO_x species로 encapsulation되어 있는 표면화학적인 모델구조를 제안하고자 한다. 이러한 표면구조로 이루어진 5% CoO_x/TiO₂ 촉매의 경우에는, XPS 측정으로부터 얻어진 spectral feature는 촉매표면에 존재하는 각 입자의 벌크구조 중에서도 입자표면 (~40Å)의 chemical state 만을 반영하므로 반응 전에는 CoTiO_x와 유사한 binding energy 값을 나타낸다. 이러한 경우에 벌크구조는 여전히 Co₃O₄이지만 XPS에서 알 수 있듯이 반응 전·후에 표면구조는 다르게 나타날 것이다. 반면에, 반응 전 촉매에 대한 XRD 결과는 전체 벌크 구조를 반영하면서 특정화합물이 차지하는 무게비율에 제한을 받으므로 Co₃O₄의 구조적인 특성을 보여준다. 반응물에 일정시간 노출된 후에는 외부표면을 구성하고 있는 CoTiO_x는 시간이 경과되면서 점차적으로 제거되어 Co₃O₄가 표면으로 노출되어져 액상 TCE 제거반응에 있어서 active site 역할을 하며, 일정한 반응시간 동안 TCE 제거율이 점진적으로 증가하여 안정한 활성에 도달하는 것으로 생각되어진다.

4. 결 론

TiO_2 에 담지된 불균일 촉매상에서 액상 TCE 분해반응을 수행하였을 때, 36°C 의 반응온도에서 내부 확산저항은 없었고 촉매표면에 흡착에 의한 TCE 제거정도는 무시할 만하였다. 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매가 가장 우수한 활성을 나타냈으며, CoO_x 의 담지량에 관계없이 반응시간의 경과에 따라 TCE 분해효율이 증가하다가 안정화되는 전이영역의 존재가 관찰되었고 반응활성 측면에서 최적의 CoO_x 담지량이 존재하였다. 반응 중에 CoO_x 의 용출현상이 일어났으나 이로 인한 활성감소 정도는 무시할 만한 수준임을 알 수 있었다. XRD 측정에서 반응 전과 후에 관계없이 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매는 Co_3O_4 로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 반면에, XPS 결과에서는 반응 전·후의 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매상에서 Co $2p_{3/2}$ 에 의한 주피크에 대한 binding energy의 차이는 1.0 eV였다. 반응 후에 촉매표면에 존재하는 CoO_x 의 chemical state는 Co_3O_4 와 유사하였고 XRD 결과에서 확인된 사실과도 잘 일치하였다. 반응 전 촉매에서 관찰된 Co $2p_{3/2}$ 의 binding energy는 Co_2TiO_4 와 CoTiO_3 의 binding energy와 거의 동일하였다. 따라서 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 는 CoTiO_x 에 의해 encapsulation된 Co_3O_4 로 이루어져 있고, 액상 TCE 제거반응에서 활성점 역할을 하는 것으로 보여진다. 이와 같은 표면화학적 구조는 반응시간이 경과되면서 Co_3O_4 의 표면노출과 함께 TCE 제거율이 점진적으로 증가하여 안정한 활성에 도달하는 전이영역 현상을 잘 설명할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 2002년도 특정기초연구사업 (R01-2002-000-00524-0)에서 일부 지원되었다.

참고문헌

- Luck, F., 1996, A review of industrial catalytic wet air oxidation processes, *Catal. Today*, 27, 195-202.
- Mishra, V. S., V. V. Mahajani and J. B. Joshi, 1995, Wet air oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 2-48.
- Hamoudi, S., A. Sayari, K. Belkacemi, L. Bonnevoit and F. Larachi, 2000, Catalytic wet oxidation of phenol over $\text{Pt}_x\text{Ag}_{1-x}\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ catalysts, *Catal. Today*, 62, 379-388.
- Qin, J., Q. Zhang and K. T. Chuang, 2001, Catalytic wet oxidation of p-chlorophenol over supported noble metal catalysts, *Appl. Catal. B*, 29, 115-123.
- Klinghoffer, A. A., R. L. Cerro and M. A. Abraham, 1998, Catalytic wet oxidation of acetic acid using platinum on alumina monolith catalyst, *Catal. Today*, 40, 59-71.
- Fortuny, A., C. Bengoa, J. Font and A. Fabregat, 1999, Bimetallic catalysts for continuous catalytic wet air oxidation of phenol, *J. Hazard. Mater. B*, 64, 181-193 and references therein.
- Pintar, A., J. Batista and J. Levec, 2001, Catalytic denitrification: direct and indirect removal of nitrates from potable water, *Catal. Today*, 66, 503-510.
- Pintar, A. and J. Batista, 1999, Catalytic hydrogenation of aqueous nitrate solutions in fixed-bed reactors, *Catal. Today*, 53, 35-50.
- Pintar, A., J. Batista and J. Levec, 2001, Integrated ion exchange/catalytic process for efficient removal of nitrates from drinking water, *Chem. Eng. Sci.*, 56, 1551-1559.
- Gallezot, P., N. Laurain and P. Isnard, 1996, Catalytic wet-air oxidation of carboxylic acids on carbon-supported platinum catalysts, *Appl. Catal. B*, 9, L11-L17.
- Cheng, S. F. and S. C. Wu, 2001, Feasibility of using metals to remediate water containing TCE, *Chemosphere*, 43, 1023-1028.
- Cybulski, A. and J. Trawczynski, 2004, Catalytic wet air oxidation of phenol over platinum and ruthenium catalysts, *Appl. Catal. B*, 47, 1-13.
- Kim, M. H. and K. H. Choo, 2003, Use of complex metal oxides for catalytic TCE oxidation, *Theor. Appl. Chem. Eng.*, 9, 1180-1183.
- Kim, M. H. and K. H. Choo, 2004, Catalytic wet oxidation of TCE over supported metal oxides, *Theor. Appl. Chem. Eng.*, 10, 1038-1041.
- Park, K. W., K. H. Choo and M. H. Kim, 2003, Degradation of volatile organic compounds in water using a photocatalytic reactor with cross-flow microfiltration membranes, *Proceedings of IWA Asian Waterqual'03, Session 3Q3G14, IWA, Bangkok, Thailand, October 19-23, 1-8pp.*
- Hamoudi, S., F. Larachi and A. Sayari, 1998, Wet oxidation of phenolic solutions over heterogeneous catalysts: degradation profile and catalyst behavior, *J. Catal.*, 177, 247-258.

- 17) Chen, H., A. Sayari, A. Adnot and F. Larachi, 2001, Composition-activity effects of Mn-Ce-O composites on phenol catalytic wet oxidation, *Appl. Catal. B*, 32, 195-204.
- 18) Kim, M. H., J. R. Ebner, R. M. Friedman and M. A. Vannice, 2002, Determination of metal dispersion and surface composition in supported Cu-Pt catalysts, *J. Catal.*, 208, 381-392.
- 19) Brik, Y., M. Kacimi, M. Ziyad and F. Bozon-Verduraz, 2001, Titania-supported cobalt and cobalt-phosphorus catalysts: characterization and performances in ethane oxidative dehydrogenation, *J. Catal.*, 202, 118-128.
- 20) Voß, M., D. Borgmann and G. Wedler, 2002, Characterization of alumina, silica, and titania supported cobalt catalysts, *J. Catal.*, 212, 10-21.
- 21) Pruden, A. L. and D. F. Ollis, 1983, Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water, *J. Catal.*, 82, 404-417.
- 22) Glaze, W., J. F. Kenneke and J. L. Ferry, 1993, Chlorinated byproducts from the TiO₂-mediated photodegradation of trichloroethylene and tetrachloroethylene in water, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 177-184.
- 23) Masende, Z. P. G., B. F. M. Kuster, K. J. Ptasiński, F. J. J. K. Janssen, J. H. Y. Katima and J. C. Schouten, 2003, Platinum catalyzed wet oxidation of phenol in a stirred slurry reactor: a practical operation window, *Appl. Catal. B*, 41, 247-267.
- 24) Pintar, A., 2003, Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents, *Catal. Today*, 77, 451-465.
- 25) Frydman, A., D. G. Castner, M. Schmal and C. T. Campbell, 1995, Particle and phase thicknesses from XPS analysis of supported bimetallic catalysts: calcined Co-Rh/Nb₂O₅, *J. Catal.*, 152, 164-178.
- 26) Ho, S. W., J. M. Cruz, M. Houalla and D. M. Hercules, 1992, The structure and activity of titania supported cobalt catalysts, *J. Catal.*, 135, 173-185.